Rec'd PCT/PTO 05 JUL 2005 PCT/JP03/13379

20.10.03

# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2003年 1月 8日

RECEIVED

19 DEC 2003

**PCT** 

WIPO

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-001662

[ST. 10/C]:

[JP2003-001662]

出 願 人
Applicant(s):

三菱マテリアル株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年12月 4日





【書類名】

特許願

【整理番号】

P6039

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

C22C 38/00 304

F16D 23/06

【発明者】

【住所又は居所】

新潟県新潟市小金町3-1 三菱マテリアル株式会社

新潟製作所内

【氏名】

川瀬 欣也

【発明者】

【住所又は居所】

新潟県新潟市小金町3-1 三菱マテリアル株式会社

新潟製作所内

【氏名】

石井 義成

【特許出願人】

【識別番号】

000006264

【氏名又は名称】

三菱マテリアル株式会社

【代理人】

【識別番号】

100076679

【弁理士】

【氏名又は名称】

富田 和夫

【選任した代理人】

【識別番号】

100094824

【弁理士】

【氏名又は名称】 鴨井 久太郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009173

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9708620

【プルーフの要否】

要

# 【書類名】 明細書

【発明の名称】 寸法精度、強度および摺動特性に優れた鉄基燒結合金およびその製造方法

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】質量%でCu:0.5~10%、C:0.1~0.98%、酸素:0.02~0.3%を含有し、残りがFeおよび不可避不純物からなる組成、並びに原料粉末であるFe粉末が焼結されて生成した旧Fe粉末境界により区画されたC、CuおよびOを含有するFe基合金からなる区画素地の集合体からなる組織を有する鉄基燒結合金であって、

前記旧Fe粉末境界により区画されたC、CuおよびOを含有するFe基合金からなる区画素地は、旧Fe粉末境界近傍におけるCuおよびOの濃度が区画素地中央部におけるCuおよびOの濃度よりも大きくなるように傾斜した濃度分布を有することを特徴とする寸法精度、強度および摺動特性に優れた鉄基燒結合金。

【請求項2】前記旧Fe粉末境界により区画されたC、CuおよびOを含有するFe基合金からなる区画素地は、CuおよびOの濃度が旧Fe粉末境界において最大であり、CuおよびOの濃度は区画素地中央に向かって減少し、区画素地中央において最小となるように傾斜した濃度分布を有することを特徴とする請求項1記載の寸法精度、強度および摺動特性に優れた鉄基燒結合金。

【請求項3】Fe粉末、黒鉛粉末、並びにFe:1~10%、酸素:0.2~1%を含有し、残部がCuおよび不可避不純物からなる組成のCu合金粉末を配合し、混合し、プレス成形して圧粉体を作製し、この圧粉体を窒素を含む水素雰囲気中、温度:1090~1300℃で焼結することを特徴とする請求項1または2記載の寸法精度、強度および摺動特性に優れた鉄基燒結合金の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

#### 【発明の属する技術分野】

この発明は、寸法精度、強度および摺動特性に優れた鉄基燒結合金に関するものであり、特にこの鉄基燒結合金は寸法精度および強度に優れると共に耐焼付き性に優れかつ摩擦係数が格段に小さい優れた摺動特性を有する鉄基燒結合金に関

するものである。

[0002]

#### 【従来の技術】

一般に、Fe粉末にCu粉末および黒鉛粉末を混合し焼結して、鉄基焼結合金からなる各種機械部品を製造することは広く知られており、この鉄基焼結合金は焼結時の寸法変化が少ないところから寸法精度に優れており、さらに寸法精度を調節するにはFe粉末とCu粉末の混合比率を変えたり、その他の金属粉末を添加したりして焼結時の寸法精度を一層正確に調節することができると言われている。

しかし、Fe粉末とCu粉末の混合比率を変えたりその他の金属粉末を添加した りして焼結時の寸法精度を調節する方法は、得られる鉄基焼結合金の組成を変化 させるので所望の成分組成を有する鉄基焼結合金が得られない。

そのために、Fe粉末、Cu粉末および黒鉛粉末からなる混合粉末にさらに酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化マンガンなどの各種金属酸化物粉末を0.01~0.20%添加した混合粉末を混合して燒結すると、焼結時の寸法精度を調整することができ、またこれら金属酸化物粉末は素地にほとんど固溶しないので、得られた鉄基焼結合金の素地の成分組成をほとんど変化させることなく所望の成分組成を有する鉄基焼結合金が寸法精度良く得られるといわれている(特許文献1参照)。この酸化物を含む鉄基焼結合金は、原料粉末であるFe粉末が焼結されて生成した旧Fe粉末境界により区画されたCuおよびCを含有するFe基合金からなる区画素地の集合体からなる組織を有し、さらに金属酸化物粒子は組織中に散在する気孔の内面および旧Fe粉末境界に沿ってが分散した組織を有している。

[0003]

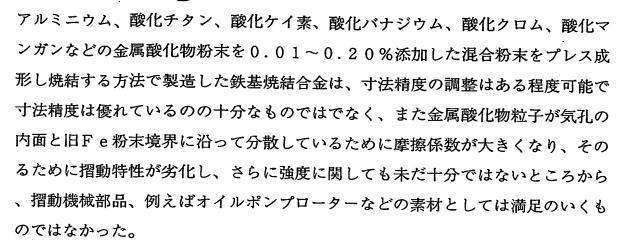
【特許文献1】

特開平6-41609号公報

[0004]

【発明が解決しようとする課題】

前記従来のFe粉末、Cu粉末および黒鉛粉末からなる混合粉末にさらに酸化



#### [0005]

# 【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは、上述のような観点から、寸法精度、強度および摺動特性に一層優れた鉄基燒結合金を開発すべく研究を行った。その結果、

- (a) Fe粉末、黒鉛粉末、Cu粉末および金属酸化物粉末を配合し、混合し、成形し、燒結することにより得られた従来の鉄基焼結合金は、Fe粉末、黒鉛粉末、Cu粉末および金属酸化物粉末から成る混合粉末を焼結するために、焼結中にまずCu粉末が溶解してCu液相となり、このCu液相はFeに対して濡れ性が良いためにFe粉末境界に浸透し、Fe粉末同士の結合を分断させ、そのために焼結体の強度を低下させると共に焼結体を膨張させ、ひいては寸法精度の低下をもたらすとともに、添加した金属酸化物粉末を発生した気孔の内面および旧Fe粉末境界に沿って凝集させるので摩擦係数が大きくなり、摺動特性が劣化する
- (b)かかる従来鉄基焼結合金の問題点を解決するためには、原料粉末として、Cu粉末に代えてFe:1~10%、酸素:0.2~1%を含むCu合金粉末を使用し、Fe粉末に黒鉛粉末および前記Fe:1~10%、酸素:0.2~1%を含むCu合金粉末を添加し、得られた混合粉末を成形し焼結すると、焼結中に生成したCu合金液相はFe粉末との濡れ性が悪いために、Cu合金液相のFe粉末境界への浸透が抑制され、そのために焼結体の膨張が抑制されて寸法精度が向上し、さらにFe粉末同士の結合強度を低下させることがなく、また、酸素をCu合金粉末に固溶させた状態で添加するとところから鉄基焼結合金組織の高C

u濃度部分に酸素が濃化した組織が生成され、かかる組織は従来の金属酸化物粒子が分散する組織に比べて摩擦係数を格段に小さくして摺動特性を向上させ、したがって、この方法で得られたCu:0.5~10%、C:0.1~0.98%、酸素:0.02~0.3%を含有し残りがFeおよび不可避不純物からなる組成を有する鉄基燒結合金は、寸法精度、強度および摺動特性が共に一層優れる、(c)この原料粉末として、Fe:1~10%、酸素:0.2~1%を含むCu合金粉末を使用して作製した鉄基燒結合金は、原料粉末であるFe粉末が焼結されて生成した旧Fe粉末境界により区画されたC、CuおよびOを含有するFe基合金からなる区画素地の集合体からなる組織を有し、この旧Fe粉末境界により区画された区画素地は、Cは区画素地に均一に固溶しているが、CuおよびOの濃度は区画素地の旧Fe粉末境界近傍で大きく、区画素地の中央部で薄くなるように傾斜した濃度分布を有している、などの研究結果が得られたのである。

# [0006]

この発明は、かかる研究結果に基づいてなされたものであって、

(1) 質量%で $Cu:0.5\sim10\%$ 、 $C:0.1\sim0.98\%$ 、酸素: $0.02\sim0.3\%$ を含有し、残りがFe および不可避不純物からなる組成、並びに原料粉末であるFe 粉末が焼結されて生成した旧Fe 粉末境界により区画されたC、Cu およびOを含有するFe 基合金からなる区画素地の集合体からなる組織を有する鉄基焼結合金であって、

前記旧Fe粉末境界により区画されたC、CuおよびOを含有するFe基合金からなる区画素地は、旧Fe粉末境界近傍におけるCuおよびOの濃度が区画素地の中央部におけるCuおよびOの濃度よりも大きくなるように濃度分布している寸法精度、強度および摺動特性に優れた鉄基燒結合金、に特徴を有するものである。

なお、この発明の寸法精度、強度および摺動特性に優れた鉄基燒結合金は、強度向上を目的としてさらにN, Mo, Mn, Cr, Zn, Sn, P, Si のうちの1種以上を含んでもよい。

# [0007]

この発明の寸法精度、強度および摺動特性に優れた鉄基燒結合金は、焼結時間

を調整することにより、前記旧Fe粉末境界により区画されたC、CuおよびOを含有するFe基合金からなる区画素地は、CuおよびOの濃度が旧Fe粉末境界において最大であり、CuおよびOの濃度は区画素地中央に向かって減少し、区画素地の中央において最小となるように傾斜した濃度分布を有していることがあり、かかる組織を有することが一層好ましい。したがって、この発明は、

(2) 質量%で $Cu:0.5\sim10\%$ 、 $C:0.1\sim0.98\%$ 、酸素:0.0 $2\sim0.3\%$ を含有し、残りがFe および不可避不純物からなる組成、並びに、原料粉末であるFe 粉末が焼結されて生成した旧Fe 粉末境界により区画された C、Cu およびOを含有するFe 基合金からなる区画素地の集合体からなる組織を有する鉄基焼結合金であって、

この旧Fe粉末境界により区画されたC、CuおよびOを含有するFe基合金からなる区画素地は、CuおよびOの濃度が旧Fe粉末境界において最大であり、CuおよびOの濃度は区画素地中央に向かって減少し、区画素地中央において最小となるように傾斜した濃度分布を有している寸法精度、強度および摺動特性に優れた鉄基燒結合金、に特徴を有するものである。

# [0008]

前記(1)および(2)記載の $Cu:0.5\sim10\%$ 、 $C:0.1\sim0.98$ %、酸素: $0.02\sim0.3\%$ を含有し、残りがFe および不可避不純物からなる組成を有する寸法精度、強度および摺動特性に優れた鉄基燒結合金は、原料粉末としてFe 粉末、黒鉛粉末、並びに $Fe:1\sim10\%$ 、酸素: $0.2\sim1\%$ を含有し、残部がCu および不可避不純物からなる組成のCu 合金粉末を所定量配合し、さらに潤滑剤であるステアリン酸亜鉛粉末またはエチレスビスアマイドとともにダブルコーンミキサーで混合し、プレス成形して圧粉体を作製し、圧粉体を窒素を含む水素雰囲気中、温度: $1090\sim1300$ で焼結することにより製造することができる。

# [0009]

この発明の前記成分組成を有する寸法精度、強度および摺動特性に優れた鉄基燒結合金を構成する鉄基焼結合金の組織は、原料粉末であるFe粉末が焼結されて生成した旧Fe粉末境界により区画されたFeを主成分としかつCuおよびOを

含有する区画素地の集合体からなる組織を形成し、この組織における区画素地は、旧Fe粉末境界近傍におけるCuおよびOの濃度が区画素地の中央部におけるCuおよびOの濃度よりも大きくなるように濃度分布していることがEPMA(電子プローブX線微量分析)により確認されている。

### [0010]

すなわち、図1はEPMAによるこの発明の鉄基焼結合金組織の旧Fe粉末境界により区画された区画素地におけるCuおよびOの濃度分布図である。点の密集している部分がCuおよびOの濃度が高いことを示す。図1によると、旧Fe粉末境界により区画されたC、CuおよびOを含有するFe基合金からなる区画素地が集合して組織を形成し、旧Fe粉末境界近傍のCuおよびOの濃度は区画素地の中央部におけるCuおよびOの濃度よりも大きくなるように傾斜して分布していることがわかる。したがって、Feを主成分としCuおよびOを含有する前記(1)~(2)記載の成分組成を有するこの発明の鉄基焼結合金の組織は、従来のような旧Fe粉末境界に沿って金属酸化物粒子が分散している組織とは相違する。

# [0011]

次ぎに、この発明の寸法精度、強度および摺動特性に優れた鉄基燒結合金の成 分組成を前述のごとく限定した理由を説明する。

#### Cu:

Cuは、Fe粉末の焼結性を向上させ、得られる焼結体の寸法精度を向上させる成分であるが、鉄基焼結合金に含まれる<math>Cu含有量が0.5%未満では所望の効果が得られず、一方、10%を超えて含有すると、強度が低下するので好ましくない。したがって、Cu含有量は0.5~10%に定めた。

#### [0012]

#### C:

Cは、鉄基焼結合金の強度および摺動特性を向上させる成分であるが、その含有量が 0.1%未満では所望の効果が得られず、一方、0.98%を越えて含有させると、焼結して得られた鉄基焼結合金の摺動特性および靭性が低下するようになるので好ましくない。したがって、C量を 0.1~0.98%に定めた。



### 酸素:

区画素地の周辺部の高Cu濃度部における酸素を濃化させた鉄基焼結合金は、寸法精度、強度および摺動特性を共に一層向上させるが、その含有量が0.02%未満では高Cu濃度部における酸素を十分に濃化させることができず、一方、0.3%を越えて含有させると、焼結して得られた鉄基焼結合金の強度が低下するようになるので好ましくない。したがって、鉄基焼結合金中に含まれる酸素量を0.02~0.3%に定めた。

# [0014]

また、原料粉末としてCu粉末に代えてFe:1~10%、酸素:0.2~1%を含むCu合金粉末を使用することにより旧Fe粉末境界近傍のCuおよびOの濃度が区画素地の中央部におけるCuおよびOの濃度よりも大きくなるように傾斜して分布して形成されるが、原料粉末としてのCu合金粉末の成分組成をFe:1~10%にしたのはFeが1%未満では焼結体の寸法精度向上効果が少ないので好ましくなく、一方、Feを10%を越えて含有すると、圧粉体成形時の圧縮性が低下するので好ましくない理由によるものであり、また、酸素:0.2~1%にしたのは酸素が0.2%未満では焼結体の寸法精度向上効果が少ないので好ましくなく、一方、酸素を1%を越えて含有すると、靭性が低下するので好ましくない理由によるものである。

# [0015]

# 【発明の実施の形態】

原料粉末として、平均粒径:80  $\mu$  mのアトマイズF e 粉末、平均粒径:15  $\mu$  mの黒鉛粉末、並びに表 1 に示される平均粒径および成分組成を有するC u 合金粉末 $A\sim L$ 、C u 粉末およびM n O粉末を用意した。

# [0016]

# 【表1】

種別		成分組成(質量%)						
		Fe	0	Cu および不可避不純物				
	Α	1.2	0.25	残部				
	В	4.1	0.36	残部				
	С	9.5	0.52	残部				
	D	5.2	0.35	残部				
Cu	E	3.8	0.68	残部				
合金粉	F	8.5	0.94	残部				
	G	2.9	0.31	残部				
末	Н	4.6	0.58	残部				
	I	7.7	0.67	残部				
	J	6.3	0.42	残部				
	K	3.8	0.98	残部				
	L	4.2	0.13	残部				

# [0017]

これら原料粉末を表 2 に示される配合組成となるように配合し、さらに金型成形時の潤滑剤であるステアリン酸亜鉛粉末を外掛けで 0.8%に当たる量だけ添加して混合し、成形圧力:600MPaでプレス成形して縦:10mm、横:10mm、長さ:50mmの寸法を有する棒状圧粉成形体を作製し、得られた棒状圧粉成形体を温度:1140℃、20分保持の条件でエンドサーミックガス雰囲気焼結することにより表 2~3に示される成分組成の本発明鉄基焼結合金 1~10からなる棒状試験片、比較鉄基焼結合金 1~6からなる棒状試験片および従来鉄基焼結合金からなる棒状試験片を作製した。

# [0018]

前記本発明鉄基焼結合金1~10、比較鉄基焼結合金1~6および従来鉄基焼結合金からなる棒状試験片についてEPMAにより素地組織におけるCuおよびCの濃度分布を観察し、その結果を表2~3に示した後、これら棒状試験片の寸法測定を行い、圧粉成形体基準寸法の寸法変化率を求め、その結果を表4に示す

ことにより寸法精度を評価した。またシャルピー衝撃試験によりシャルピー衝撃値を求め、その結果を表 4 に示した。さらに本発明棒状試験片  $1\sim1$  0、比較棒状試験片  $1\sim6$  および従来棒状試験片をそれぞれ機械加工して引張り試験片を作製し、この引張り試験片を用いて引張り強度を測定し、その結果を表 4 に示した。

# [0019]

さらに、本発明鉄基焼結合金1~10、比較鉄基焼結合金1~6および従来鉄基焼結合金をそれぞれ機械加工して得られた縦:5mm、横:10mm、長さ:45mmの寸法を有する摩耗試験片と、外径:40mm、内径:27mmを有するSCM420製リングを用意し、これら摩耗試験片とリングを用いて下記の摩耗試験を行ない、その結果を表4に示すことにより摺動特性を評価した。

### [0020]

### 摩耗試験1

摩耗試験片を回転速度:3m/秒で回転しているリングに押し付け、押し付け荷重を増加させ、焼き付きが発生した荷重(焼付き荷重)を測定し、その結果を表4に示して摺動特性を評価した。

#### [0021]

#### 摩耗試験2

摩耗試験片を回転速度:3m/秒で回転しているリングに20kgfの荷重で押し付け、押し付け方向と水平方向に歪ゲージを設置し、歪ゲージから換算した荷重を上記押し付け荷重(20kgf)で除することにより摩擦係数を測定し、その結果を表4に示して摺動特性を評価した。

### [0022]

【表2】

#90%	旧下 e 粉末境界 近傍のCuとO の濃度が中央部 のCuとOの濃 度よりも高い区 画素地の集合体										
		旧近のの度画									
	표 e	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
(質量%)	0	0.02	0.04	90:0	90.0	0.13	0.28	0.04	20.0	60:0	0.05
成分組成(質量%)	O	0.71	0.72	0.71	0.73	0.73	0.72	0.12	0.28	0.54	0.97
	Cu	9.0	1.8	2.8	4.7	9:9	9.8	2.9	3.0	3.0	2.6
歌	F e	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
原料粉末の配合組成 (質量%)	黒鉛松木	8.0	8.0	8.0	0.8	0.8	0.8	0.15	0.3	9.0	0.11
原料	表1のCu 合金粉末	A:0.6	B:2	C:3	D:5	E:7	F:11	G:3	H:3	E: I	J:3
铁基焼結	金金	1	2	3	4	5	9	2	8	6	10
鉄構	<b>₫</b> □	本祭用									

[0023]

		旧Fe粉末境界近傍	素地中に MnO 粒子が分散	<b>赤</b> す。					
成分組成(質量%)	т, ө	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	いることを
	Mn	•	•	•	1	•	-	0.027	*印はこの発明の範囲から外れている値であることを示す。
	0	0.31*	0.01*	0.05	0.05	0.12	0.03	0.03	から外れて
		0.71	0.72	*90.0	1.10*	0.70	0.71	0.72	発明の範囲
	Cu	9.8	9.0	2.9	2.8	11.5*	0.4*	2.9	印はこの
原料粉末の配合組成 (質量%)	F e 券	残部	残部	残部	残部	残部	雅部	残部	*
	黒鉛粉末	8.0	0.8	0.1	1.2	0.8	0.8	9.0	
原料粉(	表1のCu 合金粉末	K:11	L:0.6	B:3	B:3	B:12	B:0.4	絕Cu:3 MnO:0.1	
†*************************************	г	2	五	秦	2	9	鉄		

[0024]



鉄基焼結 合金		寸法変化率(%)	シャルピー 衝撃値 (J/cm²)	引張強さ (MPa)	焼付き 荷重 (N)	摩擦係数	
	1	0.01	25	596	686	0.17	
	2	0.01	18	620	588	0.15	
	3	0.05	22	567	686	0.12	
	4	0.10	20	663	725	0.11	
本発	5	0.14	19	642	993	0.08	
明	6	0.16	17	695	594	0.04	
	7	0.12	24	563	630	0.15	
	8	0.08	26	572	705	0.12	
	9	0.07	24	645	685	0.11	
	10	0.03	23	623	673	0.13	
	1	0.42	4	431	553	0.29	
	2	0.10	10	238	200	0.32	
比	3	0.18	9	351	215	0.24	
較	4	0.13	8	225	235	0.26	
	5	0.55	5	405	264	0.21	
	6	0.12	10	380	245	0.31	
従	来	0.36	7	375	180	0.33	

# [0025]

表2~表4に示される結果から、本発明鉄基焼結合金1~10からなる棒状試験片と従来鉄基焼結合金からなる棒状試験片を比較すると、本発明鉄基焼結合金1~10からなる棒状試験片は従来鉄基焼結合金からなる棒状試験片と比べて寸法変化率が小さいところから寸法精度が優れ、シャルピー衝撃値および引張り強度が高く、さらに焼付き荷重が大きいところから焼付きし難い合金であり、さらに摩擦係数が格段に小さいところから摺動特性に優れていることが分かる。

しかし、この発明の範囲から外れている成分組成を有する比較鉄基焼結合金1~6からなる棒状試験片は、寸法精度、シャルピー衝撃値、引張り強度、耐焼付き性および摩擦係数の少なくともいずれか1つが劣ることが分かる。

[0026]

# 【発明の効果】

上述のように、この発明の鉄基燒結合金は、寸法精度、強度および摺動特性に 一層優れており、機械産業の発展に大いに貢献し得るものである。

# 【図面の簡単な説明】

# 【図1】

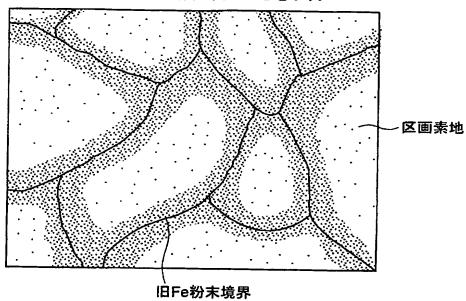
EPMAによる鉄基焼結合金組織の区画素地におけるCuおよびOの濃度分布を示す濃度分布図である。

【書類名】

図面

【図1】

EPMAによるCuおよびOの濃度分布 点が密集している所ほど CuおよびOの濃度が高いことを示す)



【書類名】

要約書

# 【要約】

【課題】 寸法精度、強度および摺動性に優れた鉄基焼結合金を提供する。

【解決手段】Cu:0.5~10%、C:0.1~0.98%、酸素:0.02~0.3%を含有し、残りがFeおよび不可避不純物からなる組成を有し、かつその組織は原料粉末であるFe粉末が焼結されて生成した旧Fe粉末境界により区画されたFeを主成分としかつCuおよびOを含有する区画素地が集合して素地組織を形成し、この旧Fe粉末境界により区画された区画素地は、旧Fe粉末境界近傍におけるCuおよびOの濃度が区画素地中央部におけるCuおよびOの濃度よりも大きくなるように濃度分布している。

【選択図】

図 1

ページ: 1/E

# 認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-001662

受付番号 50300013851

書類名 特許願

担当官 第五担当上席 0094

作成日 平成15年 1月 9日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 1月 8日

# 特願2003-001662

# 出願人履歴情報

# 識別番号

[000006264]

1. 変更年月日

1990年12月11日

[変更理由]

名称変更 住所変更

住 所 氏 名

東京都千代田区大手町1丁目6番1号

三菱マテリアル株式会社

2. 変更年月日

1992年 4月10日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

氏 名 三菱マテリアル株式会社